

专论与综述

陆地生态系统中重金属的污染

曹 洪 法

(中国环境科学研究院)

重金属污染物在环境中稳定,对生物毒性大,且在食物链中富集,因此会给人类带来很大的潜在危害。生态系统中重金属的污染受到国内外的广泛关注,成为环境科学中的重要研究课题。

生态系统是指在一定空间的地球表面范围内生物和环境之间相互作用,互相影响,彼此制约、不断演变、相对稳定的统一体。生态系统是生物群落与环境之间通过能量和物质循环彼此作用,并且基于这种物质循环和能量交换,才保证了生态系统的发展和地球上生命的持续存在。生态系统的物质循环和能量交换过程,是处于不断运动和变化的状态,形成一个相对稳定的平衡状态。但是,进入生态系统的污染物,它的性质和数量一旦超过生态系统所能适应的范围,就可影响甚至破坏整个生态平衡。本文以农田生态系统为重点阐述重金属污染物的影响。

一、重金属在生态系统中的积累、迁移和循环

植物靠光合作用每年每公顷土地大约生产 10 吨左右的植物体。在这一过程中,有大量的碳、氢、氮、氧和数十种无机微量元素,经由土壤、大气、水供给植物体,大气、土壤、植物和水分可看作是物质的贮库。生物体内外环境的物质时刻不停地交换着,各元素在库与库之间彼此进行转递并连接起来构成了整个物流,在整个物流中各库之间应是平衡的。在这过程中各有机物最终分解成可被生产者

吸收的形式重返环境,构成了整个物质的循环系统。最基本的物质循环有碳、氮、水和磷循环,以及许多无机元素的自身循环。各元素的循环,其路线、范围、周期各不相同。B. E. Siegel(1977)指出,植物既可从土壤摄取离子汞,又可通过叶、茎的表面直接吸收大气中的元素汞。它们被动物吃后部分变成排泄物,和生物遗体以有机汞的形式返还土壤。植物生长期间从根部吸收的汞离子经还原以气体的形式送还到大气中,扩散在大气中的汞又重新被土壤吸附或被植物吸收,这两种方式结合完成了汞在生态系统的循环。日本越野正义(1975)提出了稻田生态系各库之间 Cd 的输入量和输出量的平衡计算模式。

在物质循环过程中,尽管包含许多生物的非生命的反应,因这些反应的速度不同,在某一阶段就会引起元素的积累,破坏物质循环的正常平衡而污染。日本富山冶炼厂排出的含 Cd 废水和废气污染了附近的农田,可使稻田土壤含 Cd 量达 7.1ppm,在这种土壤生产的稻米含 Cd 量平均为 1.3ppm。该地居民长期食用这种镉米,便发作为“骨痛病”。这揭示了水体、大气、土壤、植物和人之间的内在联系和互相制约的关系。重金属进入生态系统后,所产生一系列的吸收、积系和分配过程,除了物理化学因素影响其相互迁移外,生物是有特殊的作用。Allawary 指出,对许多金属元素来说,土壤—植物系统常成为一种屏障,比较重金属在土壤中的含量和植物吸收积累量,对重金属加以分类: Cd、

As 较易吸收; Cu、Mn、Se、Zn 等次之; Co、Pb、Ni 和 V 难于被吸收; Cr 极难被吸收。

二、植物对重金属毒害的生理反应

植物是生态系统的生产者,把无机物转化为有机物,把太阳能转化为化学能,不仅供自身生长发育的需要,也是其它生物及人类食物和能量的来源。植物生长发育和生态系统结构功能密切相关,因此研究重金属对生态系统的影响,首先需考察重金属在植物生长中的作用。

1. 重金属对植物的毒性

重金属对植物危害常是根部首遭伤害,然后再蔓延地上部。根部的侧根发育受阻,限制磷、氮、钾的吸收,地上部叶子退绿而黄化,茎叶则呈矮化症状。D. Z. Lisk 等认为植物矮化的原因可能是重金属对植物有特殊的毒害,对其它养分产生颀顽作用,以及抑制根在土壤中的分布。叶片退绿黄化的发生常常是由于铁吸收转运的受阻。Zn、Ni、Cu 和 Cd 毒害所产生的黄化的机制,似乎是引起 Fe/Zn 不平衡所致。

重金属对植物的毒害症状,也可因植物和重金属种类不同而异。Cd 对大豆的危害是在叶上出现紫色素积累的斑;对红菜豆则茎卷曲;对小麦可发生黄萎病。Zn 引起大豆显出绉缩叶。Ni 可使燕麦产生坏疽病和特殊的黄化,因此常用燕麦来作 Ni 毒害的指示植物。Cr 引起水稻叶鞘部位出现紫褐色斑条。Cu 使小麦根部呈现珊瑚状。

2. 植物耐重金属能力的差异

因重金属和植物种类、生态型、生育期及环境而变化。A. Cattenie 等认为植物不同种类对重金属耐性不同,草类的忍耐能力最高,谷类次之,蔬菜最小。蔬菜、苜蓿等对 Se 只能蓄积到 5ppm,再高立即受害;谷类可以蓄积到 30ppm;而大巢菜及紫苑可吸收 Se 高达 1500ppm。植物对某种重金属有特殊的蓄积能力和耐性,如蕨类是蓄积 Cd 最强的植物之

一,其叶部 Cd 最高达 1200ppm。在各类植物中玉米是最能耐 Cd 的作物。不同植物对同一重金属的反应十分不同。如 Beckot 等(1977)指出,若植物重金属含量达到某一临界点以上,其生长发育开始受阻,严重时即死,这个临界点因金属而异。就大麦而言: Cu 在 18.2—20.3ppm, Ni 在 10.8—13ppm, Cd 在 6.0—9.5ppm,而 Zn 则高达 124—220ppm。我们试验证明,水稻对重金属的忍耐能力的次序为 Pb > Cr > Zn > As > Cd > Hg。

植物对重金属的耐性因生育期、生态型的不同而呈现出明显的差异。植物在幼苗期忍耐能力差,生育后期抗性提高。Mitchell 等曾报道 Pb 的吸收受季节的影响,在晚秋和冬季三叶草等植物叶内 Pb 量显著增加。植物耐性为多因子控制的性状,其基因可遗传到下一代。E. Simon 等已发现耐 Cd 和 As 的生态型。S. J. Wainwright 等研究植物耐金属的生理生化机制时指出:第一,耐金属植物能把金属从根部排出;第二,把有毒的金属从细胞原生质移到一种隔离部位中去。这是一种保护性措施,如一种储 Ni 植物的乳状汁中 Ni 的蓄积可达干重的 2.5%;第三,酶的作用。

3. 重金属吸收后的转移和元素间的相互关系

重金属可被植物主动吸收,也可因离子活性徒度而被动吸收。植物吸收重金属的顺序一般为根>茎>叶>籽粒。美国 Kansas 州大豆离体培养,大豆所吸收 Cd 量从基部到顶部呈对数而递减。重金属在植物体内的转移,从根细胞向木质部转移可能是最重要的过程,在这过程中大多有螯合物参与。L. O. Tiffin 注意到在木质部流动汁液中出现的各种金属的化学类型,而提出一个简单的阳离子与低分子螯合剂之间螯合平衡的模式。在转移过程中元素的化学形式也各有特点,植物施以 ^{51}Cr -铬酸盐,仅以铬酸盐态转移,然而在根部和叶部积累的铬化合物主要是三草酸铬,铬在各种植物内的形式可能是极不相

同的。

在金属与金属、营养元素和可溶性盐之间存在复杂的相互关系,可产生颀颀和凝聚等作用,影响植物生长发育和吸收。Chaneg 等研究认为 Zn 在植物的重金属元素中起重要作用,其它元素随锌量的增加而增加,有毒重金属元素不应超过 Zn 当量水平,提出植物忍耐水平 Zn 为 200ppm, Ni3ppm, Cr2ppm, Cd3ppm, Cu150ppm。M. C. White(1976)指出,过量的 Cu 和 Zn 就会引起大豆 Fe 的不足而呈现退绿症状。有人研究认为当空气污染物与重金属共同作用下,就呈现出严重毒害,如臭氧与 Cd 和 Zn, SO₂ 与 Ni 或 Cu 之间的相互作用。

三、重金属污染后的土壤性状

土壤是生态系统的主要成分,它既是生产者 and 还原者不可缺少的生产场所,又是物质循环的重要承受者。

1. 重金属对土壤的影响

重金属对土壤的影响是多方面的,既可改变土壤的理化性质,又可影响微生物的繁殖和酶的活性,降低土壤环境中生化过程的速度,干扰氮的矿化过程以及 CO₂ 演化。美国有人指出,有害金属元素抑制土壤微生物数量和活动。如加入 HgCl₂ 或 Hg(NO₃)₂ 等,降低土壤微生物数量,经统计差异显著。C. N. Liang 等(1977)指出,重金属元素在土壤中都能抑制矿质氮的产生,导致植物可吸收的有效氮减少,各重金属元素对氮的矿质化作用的影响很不相同,以 Hg²⁺ 抑制硝化作用效果最大; Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 次之; Co²⁺、As³⁺、Se⁴⁺ 最小。

2. 土壤对重金属的吸附和螯合

F. Wallien 等指出进入土壤的重金属可与土壤中的矿土矿物相缔合而固定,以蒙脱石吸附容量最大,伊利石次之,高岭石最小。土壤类型不同对重金属吸附累积能力不同。杨国治(1979)等研究表明,土壤固定汞的能力为

黑土>红壤>黄棕壤>潮土>黄土。土壤腐殖质等也可通过吸附或螯合作用而固定重金属。其结合方式不同,对植物和其它生物的毒性也不同。有机质与 Hg、Pb、Cr 等有较高的结合力,而与 Cd 的结合力就低。R. Riffaldi 等指出:腐殖质对 Cd 的吸附与 Langmui 方程一致,证明大约 50% 的 Cd 以可代换的形式被腐殖质吸附,50% 结合成配位络合物。所以 Cd 很易在生态系统中迁移。

3. 重金属存在形式和毒性关系:

重金属对生态系统的毒害程度,首先取决于土壤中重金属的形态,其次才取决于该元素的数量。水溶性的化合物的毒性高于非水溶性的化合物,据报道,土壤中常见的无机汞是氧化汞、硫化汞、被土壤腐殖质吸附和螯合的汞;常见的有机汞是烷基汞和苯基汞等,前者有效性小,不易被植物吸收,后者有效性高,很易被植物利用。不同植物对同一元素的吸收差异也很大,就大田作物对汞的吸收而言,水稻最高、高粱玉米次之,小麦最低。

重金属毒性和氧化还原条件有关。在还原状态时很多种重金属生成难溶性的硫化物而减小毒害;在氧化条件下,有些重金属因消除了氧化的高氢氢氧化铁和锰的影响而被固定。C. N. Reddy 等(1977)指出,水溶性 Pb 随氧化还原电位的增大而减少,水溶性 Cd 随土壤悬浮物中氧化还原电位的增大而增大。重金属毒性和土壤 pH 之间关系最密切。酸性土壤的重金属毒性最大,中性土次之,碱性土最小。据报道,pH 由 5.9 升到 7.2 时,植物对 Pb、Cd、Zn 和 Hg 的吸收相对减少,Ni 在土壤 pH 超过 6.5—7.0 时较易被固定,因此在较低 pH 土壤中,作物常易遭致 Ni 害,受到 Zn 害的植物也多是生长在较酸性土壤。

四、重金属对生态系统结构功能的影响

在一定条件下,在生态系统其生产、消

费和分解之间保持相对平衡状态,生物的种类和数量保持相对恒定。在这生态系统内部结构与功能的不断协调,使生态系统显示出稳定性,并且导致净生产力增加,能量不断贮存,生态系统得以发展。但是,重金属污染物进入生态系统后,影响生态系统内部结构和功能,干扰生物生产力,危及整个系统。陈忠余等(1979)研究砷对水稻田生态的影响指出,砷污染破坏了原有以水稻占优势的生态平衡,而由耐砷的野生植物占优势。土壤总砷量 100ppm 以上时,土壤结构遭到严重破坏,失去生产力,水稻死亡而一般无收成,耐砷植物体内砷蓄集量明显增加,苔藓生物膜可达 1250ppm,散生木贼总量达 500ppm。

生态系统功能的基本生理作用是植物的光合作用、呼吸作用和养分吸收作用。在不同环境条件下反应敏感,当重金属进入生态系统后,植物的光合作用和呼吸作用有明显的变化。Hampp 等指出,Pb 影响植物光合作用暗反应的酶活性,抑制光合、呼吸和蒸腾作用。S. C. Agarwal 等对 Zn、Cu 和 Ni 毒性的生理生化研究认为,它们能抑制叶肉细胞的叶绿素的合成,引起退绿症,影响光合作用过程中的电子传递,使光合作用和呼吸作用明显

减退。Cu 和 Ni 也可影响根的发展及代谢,抑制 Fe 的吸收和输导。Cd 抑制第 II 光化学系统的电子传递,影响叶绿素含量,能量转移,增加叶肉细胞对气体的阻力,使植物光合能力和蒸腾作用显著减弱,同时使植物发生普遍性的老化现象,而大大提高植物的呼吸作用,导致生物产量降低。

参 考 文 献

- [1] C. D. Foy, R. E. Chney, M. C. White, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **29**(1978).
- [2] D. Z. Lisk, *Trace Metals in Soil. Plants and Animals, Adv. in Agronomy* **24**(1975).
- [3] 越野正义, *Science*, **45**(10), (1975).
- [4] B. Z. Siegel, S. M. Siegel, *Water, Air and Soil Pollution*, **3**(1977).
- [5] F. Wallin, *Agriculture and Environment*, **3**(1975).
- [6] C. N. Reddy and W. H. Patrick, *Journal of Environment Quality*, **6**, 3(1977).
- [7] C. N. Liang, *Environment Pollution*, **12**, 2(1977).
- [8] 陈忠余等,砷对稻田生态系统的影响, *环境科学*, **4**, (1979).
- [9] Riccardo Riffaldi, *Water, Air and Soil Pollution*, **5**, 2(1975).
- [10] R. D. Rogers, *Journal of Environment Quality*, **5**, 4(1976).

处理含铬废水用反渗透膜材料的分子设计

王 树 森

(北京工业大学环保研究室)

一、序 言

自从 Loeb 和 Sourirajan^[1]发现高流量的醋酸纤维素膜以来,在过去十多年中对反渗透新型膜材料的研究取得了相当大的进展。随着反渗透技术在处理工业废水,特别是电镀废水方面的应用,对膜材料也提出了更高

的要求。1971年美国电镀协会公布了用十七种反渗透膜处理酸性及碱性电镀废水的试验结果,随后又出现了一系列用于处理电镀废水的新膜^[2-6],但是在研制能直接处理含铬电镀废水的反渗透膜方面,却遇到了较大的困难。这是因为直接处理含铬电镀废水的反渗透膜,不但要有高的脱盐率与透水性,而且还